

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

c, 49/44
C 07 c, 49/54
C 11 b, 9/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

~~12 a, 35~~ ✓
~~23 a, 6~~

BEST AVAILABLE COPY

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 336 798

Aktenzeichen: P 23 36 798.8

Anmeldetag: 17. Juli 1973

Offenlegungstag: 31. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 20. Juli 1972

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 33960-72

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Sesquiterpenketonen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Naarden International N.V., Naarden-Bussum (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG. Jander, D., Dipl.-Ing.; Böning, M., Dr.-Ing.; Patentanwälte,
1000 Berlin und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Antrag auf Nichtnennung

DT 2336798

PATENTANWÄLTE
DIPL.-ING. DIETER JANDER
DR.-ING. MANFRED BÖNING
1 BERLIN 15
KURFÜRSTENDAMM 66
TELEFON 883 50 71

2336798

97/15 078 DE
17. Juli 1973

P a t e n t a n m e l d u n g
der Firma

NAARDEN INTERNATIONAL N.V.,
Huizerstraatweg 28,
Naarden-Bussum,
Niederlande

"Verfahren zur Herstellung von Sesquiterpenketonen"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Sesquiterpenketonen. Insbesondere betrifft sie die Oxidation von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen, welche

- 2 -

309885/1439

eine einzelne äthylenische Bindung enthalten, mittels Wasserstoffperoxid. Hierbei werden die Sesquiterpenketone frei von isomeren Ketonen erhalten.

Obwohl sauerstoffenthaltende Sesquiterpenderivate in der Parfüm- und Duftstoffindustrie ein wachsendes Interesse gefunden haben, ist die Zahl der Sesquiterpenketone, die tatsächlich verwendet werden, sehr gering. S. Arctander beschreibt in "Perfume and Flavor Chemicals", Montclair, N.J. (1969) lediglich Cedranon (Monographie Nr. 596), Germacron (Nr. 1463), Nootkaton (Nr. 2382) und Vetivon (Nr. 3089).

Das steigende Interesse an den Verbindungen spiegelt sich in einigen neueren Patentanmeldungen wieder. In dem britischen Patent 1 197 579 ist die Verwendung eines Oxidationsproduktes von Isolongifolen als Parfümbestandteil angegeben. Das Produkt, welches man durch Oxidation von Isolongifolen mit Natriumbichromat in saurem Medium erhält, besteht aus einer Mischung von wenigstens drei Ketonen. Auch die Oxidation mit Wasserstoffperoxid und Vanadin (V)-oxid in Aceton führt zu einer Mischung von Ketonen mit nicht umgesetztem Isolongifolen. Ausbeuten werden nicht angegeben.

In der britischen Patentschrift 1 216 048 wird die Herstellung von neuen Thuyopsanonen aus Thuyopsen und deren Verwendung als Duftstoffmaterial angegeben. Nach diesem Patent wird die Oxidation von Thuyopsen vorzugsweise mit Peressigsäure oder Chromylchlorid durchgeführt, es können aber auch

Reagentien wie Mangandioxid, Kaliumpermanganat und Sauerstoff in Verbindung mit aktinischer Bestrahlung verwendet werden. Die Ausbeute an Thuyopsanon-Isomeren beträgt 70% der Theorie, wenn Persäuren verwendet werden. Benutzt man Chromylchlorid oder Sauerstoff, werden Ausbeuten von 35,4% und 30% erzielt.

Es wurde nun gefunden, daß hohe Ausbeuten an Sesquiterpenketonen erhalten werden können, wenn man die Oxidation unter bestimmten Bedingungen durchführt. Dabei findet keine Allyloxidation statt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Sesquiterpenketonen, welches darin besteht, daß Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die eine olefinische Bindung in endozyklischer Position besitzen, mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines niederen Alkylformiates umgesetzt werden.

Bei dem neuen Verfahren werden vorzugsweise 1 Mol Sesquiterpenkohlenwasserstoff, etwa 1,3 - 1,5 Mole Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von etwa 20 - 50 Gewichtsprozent und 120 - 200 Molprozent (bezogen auf den Kohlenwasserstoff) eines niederen Alkylformiates miteinander umgesetzt. Als Alkylformiate kommen Methyl-, Propyl-, Butyl- und besonders Äthylformiat in Betracht. Die Reaktion wird normalerweise zwischen 40 und 100°C durchgeführt und dauert in der Regel 6 - 12 Stunden.

Aus dem US-Patent 2 555 927 ist es bereits bekannt, daß ungesättigte organische Verbindungen bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und einem Alkylformat, dessen Siede-

punkt unter 100°C liegt, als Katalysator vicinale Dirole liefern. Nach dieser US-Patentschrift bestehen die bevorzugten Bedingungen für die Reaktion darin, daß man 1 Mol Olefin mit 1,1 - 1,2 Mol Wasserstoffperoxid in einer Konzentration von 5-15 Gewichtsprozent in 50 - 100 Molprozent (bezogen auf Wasserstoffperoxid) eines niedrig siedenden Alkylformiates, vorzugsweise Methylformiat, bei einer Temperatur von $25 - 100^{\circ}\text{C}$ während 12-48 Stunden reagieren läßt. Diese Reaktion läßt sich zur Hydroxylierung von olefinischen Bindungen in Monoolefinen, Diolefinen, ungesättigten Fettsäuren, ungesättigten Alkoholen, Olefinen, die mit einer zyklischen Struktur substituiert sind, und zyklischen Olefinen, die mit einer gesättigten Gruppe substituiert sind, anwenden.

Es ist daher überraschend, daß Sesquiterpenkohlenwasserstoffe $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, die eine olefinische Doppelbindung in endozyklischer Position besitzen, bei der Behandlung mit Wasserstoffperoxid und einem niederen Alkylformiat unter Reaktionsbedingungen, die denen der US-Patentschrift 2 555 927 ähneln, keine vicinalen Dirole bilden sondern zu Sesquiterpenketonen umgesetzt werden.

Beispiele für Sesquiterpenkohlenwasserstoffe $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, die eine olefinische Doppelbindung besitzen und erfindungsgemäß umgesetzt werden können, sind Cedren, Isolongifolen, Thuyopsen u. a. (vgl. Formeln 1, 2 und 3).

Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die mehr als eine olefinische Bindung enthalten, wie β -Caryophyllen, bilden unter den Reaktionsbedingungen der Erfindung eine Mischung von bislang nicht identifizierten Produkten neben einer großen Menge polymeren Materials.

Auch Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die eine olefinische Bindung in exozyklischer Position besitzen, bilden keine Carbonylverbindungen.

Vergleicht man Verbindungen mit verwandter Struktur (z.B. Thuyopsen mit ~~einer~~ Δ^3 -Caren-Gruppe^x, vgl. Formel 4) in dem erfindungsgemäßen Verfahren, so zeigt sich, daß mit Monoterpenen Nebenreaktionen, wie Öffnung des Cyclopropanringes und Polymerisation, stattfinden, Sesquiterpene hingegen in hoher Ausbeute Ketone ergeben.

Die Erfindung ist daher auf die Verwendung von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen mit einer olefinischen Bindung in endozyklischer Position beschränkt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

In einen 6 l-Glaskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1350 g (6,6 Mol) Isolongifolen und 975 g (13,2 Mol) Äthylformiat gegeben. Der Inhalt wurde auf etwa 57°C erwärmt. Es wurden 975 g Wasserstoffperoxid (Konzentration 30 Gewichtsprozent, 8,6 Mol) mit solcher Geschwindigkeit zugegeben, daß kein zu starkes Schäumen auftrat. Das dauerte 1 - 2 Stunden; anschließend wurde 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Während der Reaktion stieg die Temperatur in dem Boden allmählich auf etwa 73°C an. Das Reaktionsgemisch wurde auf etwa 25°C abgekühlt. Die ^{Wasserphase} Bodenschicht wurde abgezogen und verworfen. Die obere Schicht wurde nacheinander mit 900 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 900 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Durch Vakuumfraktionierung erhielt man 1014 g Isolongifolanon, Sdp. 113-117°C/2 Torr,

geändert gemäß Eingabe
eingegangen am 22.8.78

$n_{\frac{20}{D}} = 1,5011$, I.R.-Spektrum vgl. Abb. 1.

Eine Gruppe von 6 geübten Parfümeuren war einstimmig der Meinung, daß der Geruch des so erhaltenen Isolongifolanons demjenigen vorzuziehen ist, den die Mischung isomerer Ketone aufwies, die als Isolongifolenoxidat aus der GB-PS 1 197 579 bekannt ist.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden in einem 1l-Reaktionsgefäß 204 g (1 Mol) Cedren, 165 g (1,45 Mol) 30%iges Wasserstoffperoxid und 150 g Äthylformiat umgesetzt. Die Temperatur in dem Boden stieg im Verlauf von 6 Stunden von 58 auf 82°C. Man erhielt 154 g Cedranon, Sdp. 124-126°C/0,2 Torr; $n_{\frac{20}{D}} = 1,5026$, I.R.-Spektrum vgl. Abb. 2.

Beispiel 3

Thuyopsen wurde analog Beispiel 2 umgesetzt. Die Temperatur stieg von 57 auf 78°C im Verlauf von 10 Stunden. Man erhielt 195 g Thuyopsanon, Sdp. 116-122°C/1,8 Torr; $n_{\frac{20}{D}} = 1,5022$, I.R.-Spektrum vgl. Abb. 3.

Beispiel 4

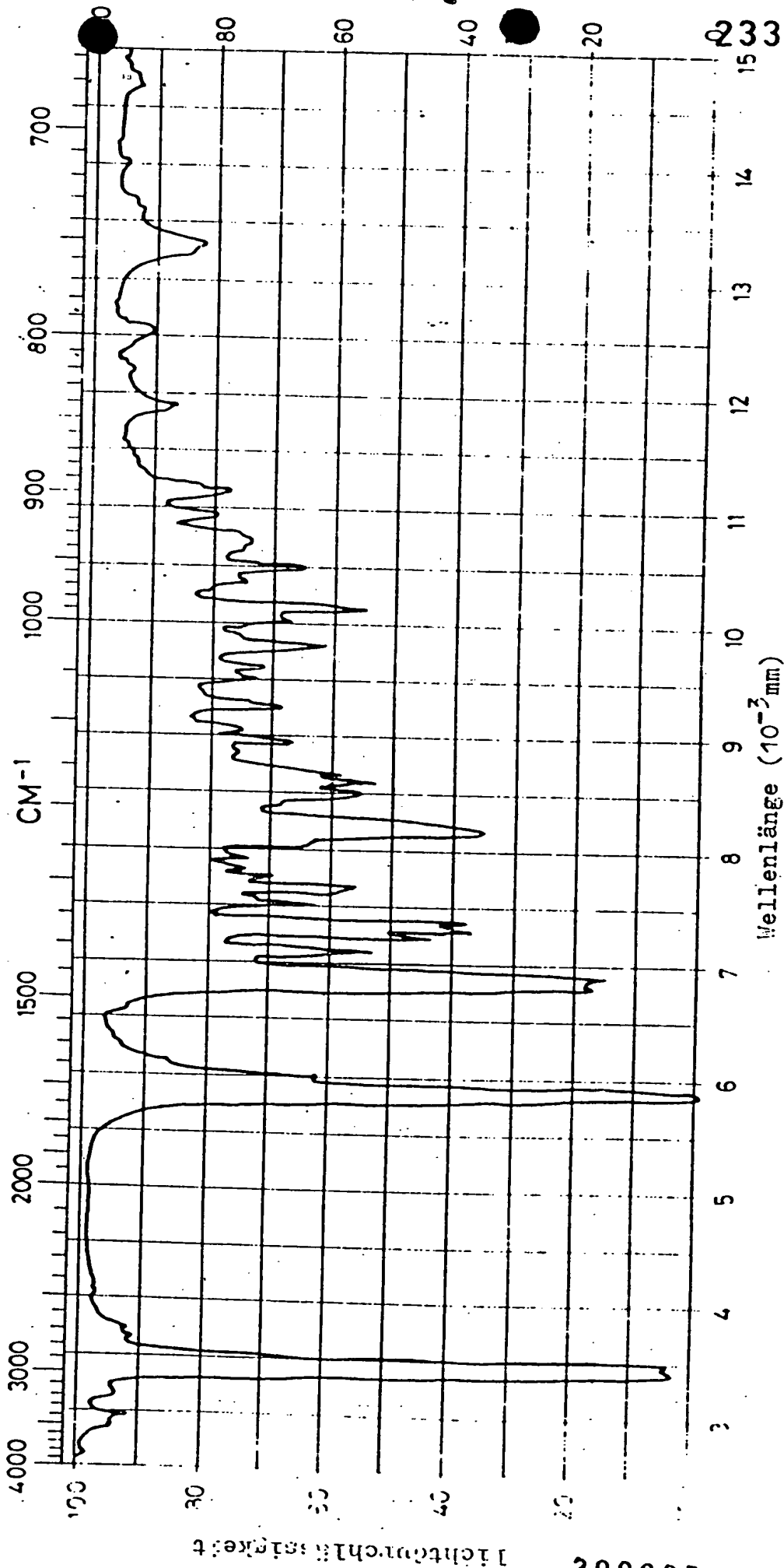
Das Beispiel 3 wurde wiederholt, jedoch wurde anstelle des Äthylformiates 1,5 Mol Butylformiat verwendet. 182 Thuyopanon wurden erhalten.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Herstellung von Sesquiterpenketonen, dadurch gekennzeichnet, daß Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, die eine olefinische Bindung in endozyklischer Position besitzen, mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines niederen Alkylformiates umgesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 Mol Sesquiterpenkohlenwasserstoff mit 1,3-1,5 Molen Wasserstoffperoxid, welches eine Konzentration von 20-50 Gewichtsprozent besitzt, und 120-200 Molprozent eines niederen Alkylformiates umgesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei etwa 40-100°C im Verlauf von 6-12 Stunden durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylformiat Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Butylformiat verwendet wird.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylformiat Äthylformiat verwendet wird.
6. Sesquiterpenketone, erhältlich gemäß Anspruch 1, in reiner Form.

I.R.-Spektrum von Cedranon

fig-2



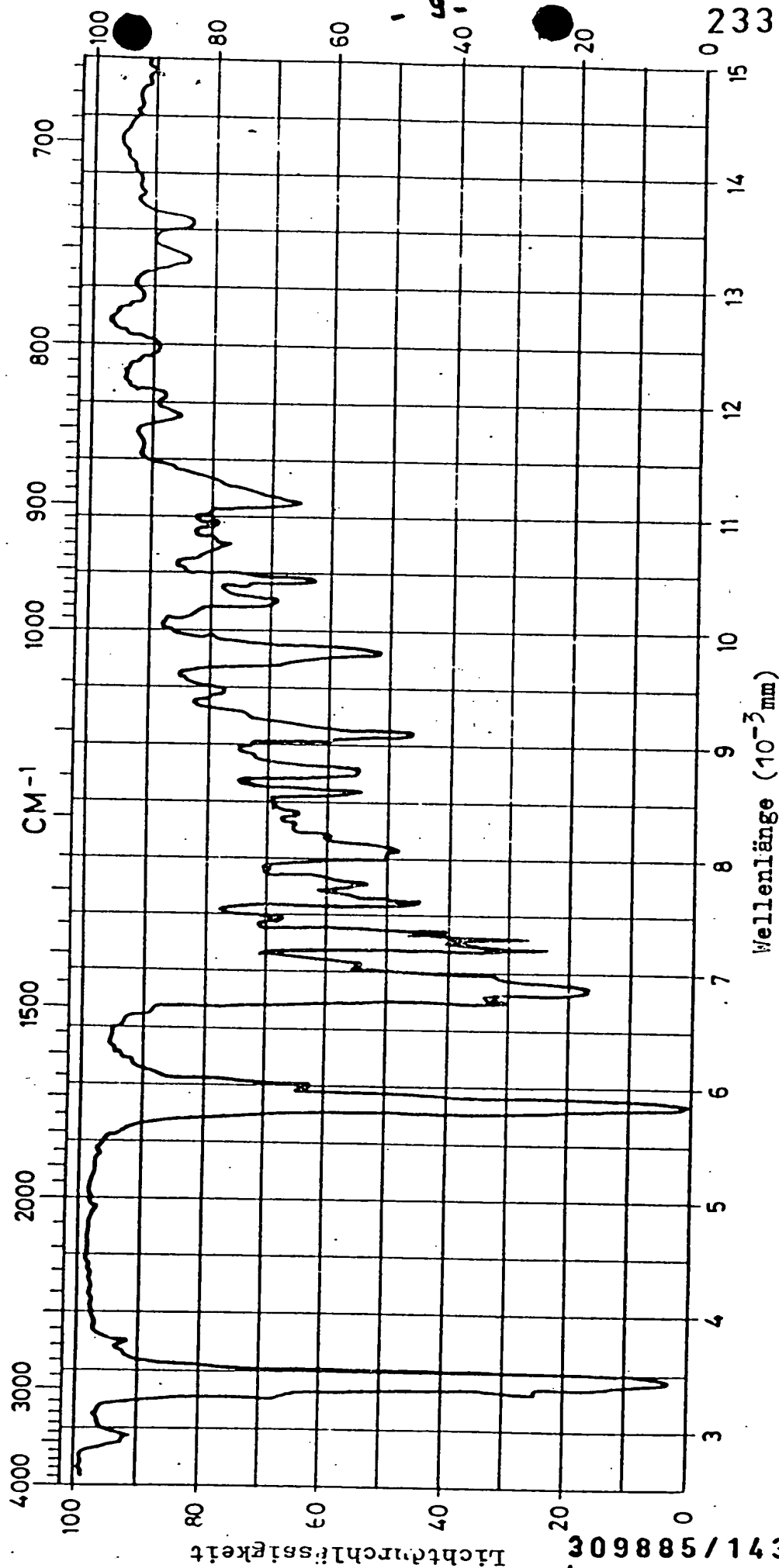
Phase: 100%, Dicke: 0,020 mm
Gerät: Perkin Elmer 137 E (Infracord).

2336798

309885/1/20

I.R.-Spektrum von Thuyopsanon

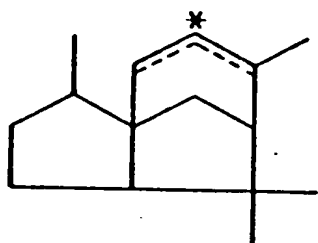
fig-3



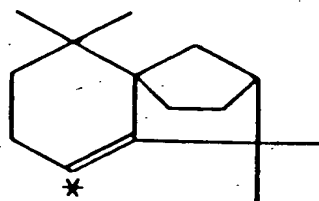
309885/1439

Phase: 100%, Dicke: 0,020 mm
Gerät: Perkin Elmer 137 E (Infracord)

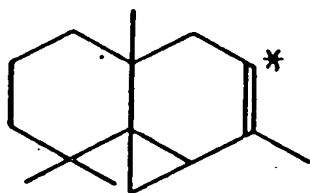
2336798

1.

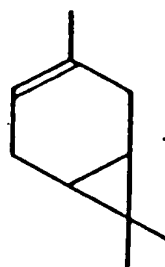
Cedren

2.

Isolongifolen

3.

Thuyopsen

4.

Delta-3-carene

309885/1439

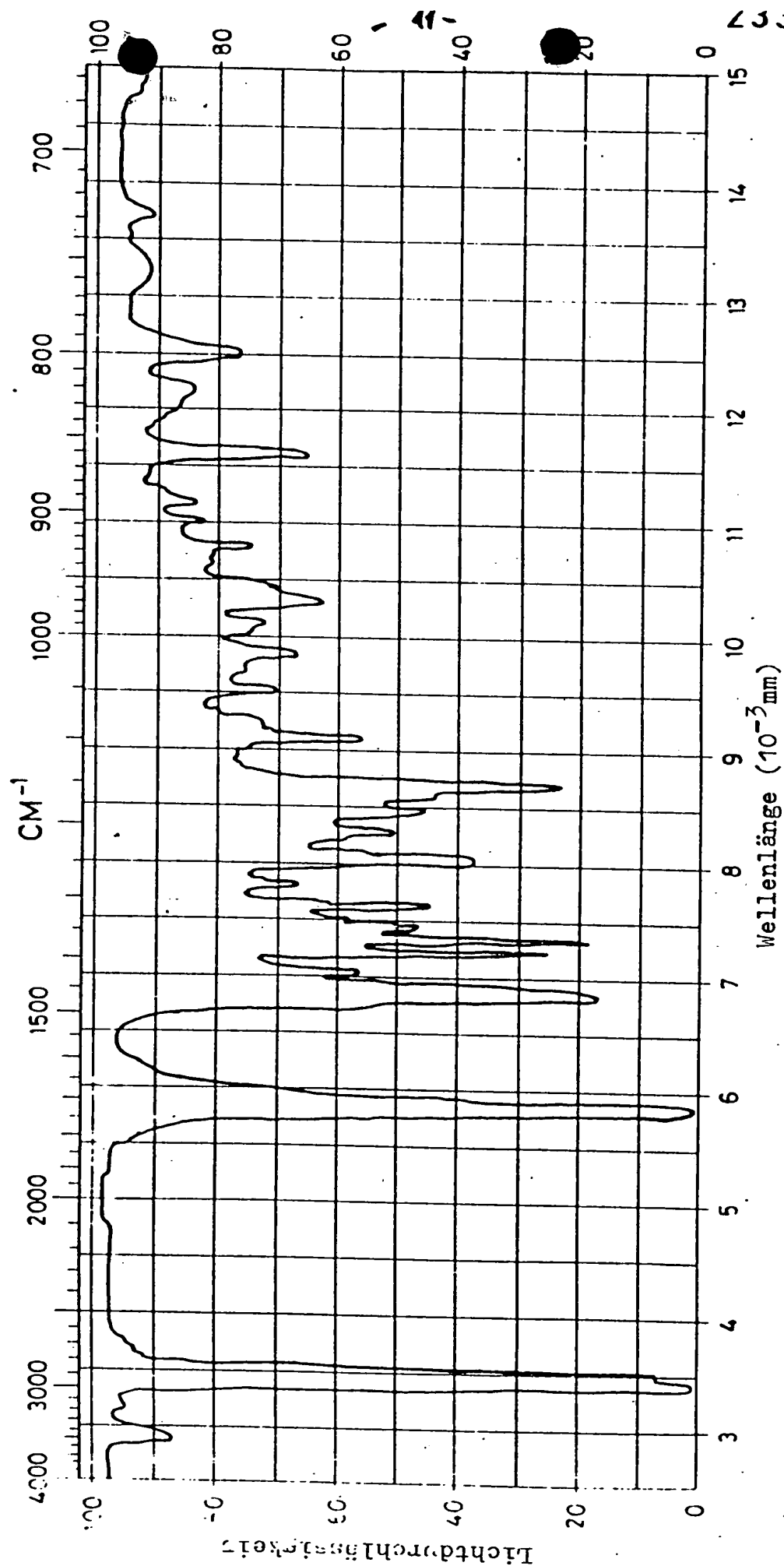
309885/1439

I.R.-Spektrum von Isolongifolanon

309885/1439

fig-1

20 25 AT 17.07.73 OT 31.01.74



Phase: 100%, Dicke: 0,020 mm

Gerät: Perkin Elmer 137 E (Infracord)

2330/98

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.